

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-127415

(43)Date of publication of application : 25.05.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 03-319965

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.1991

(72)Inventor : KOBAYASHI MAKOTO
YASUNO MASAHIRO
SANO OICHI

(54) TONER FOR DEVELOPMENT OF ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner for the development of electrostatic latent images having a fluidizing agent is deposited on the surface of toner particles in a manner that the fluidizing agent in a primary particle state is uniformly dispersed and deposited on the surface of the toner particles, so that the toner particles have excellent fluidity and uniform characteristics such as electrifying property and high quality picture images can be stably formed.

CONSTITUTION: The toner for development of electrostatic latent images is obtd. by mixing at least toner particles essentially comprising a thermoplastic resin and a fluidizing agent so that the fluidizing agent is deposited on the surface of toner particles. The number average particle size DN of the fluidizing agent deposited on the surface of toner particles is in the range of $0.005\mu\text{m} \leq \text{DN} \leq 0.5\mu\text{m}$, and contains ≤ 5 number % of particles having a particle size three times as large as the number mean particle size DN.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-127415

(43)公開日 平成5年(1993)5月25日

| | | | | |
|---|------|--------|---------------|----------------|
| (51)Int.Cl. ⁸ G 0 3 G 9/08 9/087 | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| | | | G 0 3 G 9/ 08 | 3 7 1 3 8 1 |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-319665

(22)出願日 平成3年(1991)11月7日

(71)出願人 000006079

ミノルタカメラ株式会社
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル

(72)発明者 小林 誠
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 安野 政裕
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 佐野 央一
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(74)代理人 弁理士 松川 克明

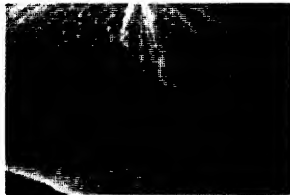
(54)【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 流動化剤がトナー粒子の表面に付着されてなる静電潜像現像用トナーにおいて、流動化剤が一次粒子の状態で、トナー粒子の表面に均一に分散された状態で付着され、流動性に優れると共に帯電性等の特性にもばらつきがなく、高品位な画像形成が安定して行える静電潜像現像用トナーを提供する。

【構成】 少なくとも熱可塑性樹脂を主成分とするトナー粒子と流動化剤とが混合されて、流動化剤がトナー粒子の表面に付着されてなる静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子の表面に付着された流動化剤の個数平均粒径D_gが、 $0.005\mu\text{m} \leq D_g \leq 0.5\mu\text{m}$ であり、かつこの個数平均粒径D_gの3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%以下になるようにした。

両面代用写真



写 真

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも熱可塑性樹脂を主成分とするトナー粒子と流動化剤とが混合されて、流動化剤がトナー粒子の表面に付着されてなる静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子の表面に付着された流動化剤の個数平均粒径 D_g が、 $0.005\mu\text{m} \leq D_g \leq 0.5\mu\text{m}$ であり、かつこの個数平均粒径 D_g の3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%以下であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、複写機、プリンター等の画像形成装置において、静電潜像を現像するのに使用される静電潜像現像用トナーに係り、特に、少なくとも熱可塑性樹脂を主成分とするトナー粒子と流動化剤とが混合されて、流動化剤がトナー粒子の表面に付着されてなる静電潜像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、複写機、プリンター等の画像形成装置においては、感光体に形成された静電潜像を現像するにあたり、その現像剤として様々な静電潜像現像用トナーが使用されていた。

【0003】そして、近年においては、上記のような画像形成装置によって形成される画像の高画質化が望まれ、このため、現像に使用する上記のような静電潜像現像用トナーについても様々な研究がなされ、静電潜像現像用トナーの流動性を向上させて、その搬送性や帯電性等を改善することが行われるようになった。

【0004】そして、このように静電潜像現像用トナーの流動性を向上させるにあたり、従来においては、例えば、特開昭48-47346号公報、特開昭56-128956号公報、特開昭59-52255号公報等に表示されるように、トナー粒子にコイソラシロカや酸化チタン等の流動化剤を混合させて、トナー粒子の表面に上記の流動化剤を付着させた静電潜像現像用トナーが開発された。

【0005】ここで、上記のようにトナー粒子と流動化剤とを混合させて、トナー粒子の表面に流動化剤を付着させるにあたり、従来においては、一般にトナー粒子と流動化剤とをV型混合機、自動乳鉢、ハンセルミキサー等の混合機を用いて混合させるようにしていた。

【0006】しかし、このようにしてトナー粒子と流動化剤とを混合させた場合、流動化剤の粒径がかなり小さいため、流動化剤同志が凝集してしまい、このように凝集した状態で流動化剤がトナー粒子の表面に不均一に付着した。

【0007】そして、このように流動化剤がトナー粒子の表面に不均一に付着すると、得られた静電潜像現像用トナーの流動性が充分に向上されず、またその帯電性等の特性にもばらつきが生じ、静電潜像現像用トナーの帯

電量等が一定しなくなり、この静電潜像現像用トナーを用いて現像を行った場合、形成される画像の画質が低下する等の問題があった。

【0008】また、トナーにおける流動性を高めるために、トナー粒子に混合させる流動化剤の添加量を多くすると、得られた静電潜像現像用トナーの耐環境安定性が悪くなり、またトナー粒子から遊離した流動化剤の凝集体が増加して、得られた静電潜像現像用トナーにおける帯電性等の特性にさらに大きなばらつきが生じる等の問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、複写機、プリンター等の画像形成装置において、静電潜像を現像するのに使用する静電潜像現像用トナーにおける上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0010】すなわち、この発明は、少なくとも熱可塑性樹脂を主成分とするトナー粒子と流動化剤とが混合されて、流動化剤がトナー粒子の表面に付着されてなる静電潜像現像用トナーにおいて、流動化剤が一次粒子の状態では、トナー粒子の表面に均一に分散された状態で付着されるようにし、流動性に優れたと共に帯電性等の特性にもばらつきがなく、高品位な画像形成が安定して行える静電潜像現像用トナーを提供することを課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明においては、上記のような課題を解決するため、少なくとも熱可塑性樹脂を主成分とするトナー粒子と流動化剤とが混合されて、流動化剤がトナー粒子の表面に付着されてなる静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子の表面に付着された流動化剤の個数平均粒径 D_g が、 $0.005\mu\text{m} \leq D_g \leq 0.5\mu\text{m}$ であり、かつこの個数平均粒径 D_g の3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%以下になるようにしたものである。さらに好ましくは D_g の5倍以上の粒径を有する流動化剤が1個数%以下になるようにしたものである。

【0012】ここで、この発明に係る静電潜像現像用トナーにおいては、上記トナー粒子として、一般に、トナーを製造するのに用いられている湿練-粉碎法、スプレードライ法、湿式造粒法等、各種の公知の方法によって製造されたものを用いることができる。

【0013】また、湿式造粒法によってトナー粒子を製造する場合、その方法は公知の何れの方法であってもよく、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、マイクロカプセル法（界面重合法、in situ重合法等）、非水分散重合法等の重合過程を含むものであってもよい。

【0014】ここで、上記のような湿式造粒法によりトナー粒子を製造するにあたっては、通常、そのトナー粒

子の平均粒径が1~15 μm になるようにし、好ましくは2~10 μm になるようにする。なお、このように湿式造粒法によってトナー粒子を製造すると、平均粒径±2.5%の範囲内に、トナー粒子が30%以上含まれるようになり、粒径分布の揃ったものの調整が容易となる。

【0015】また、上記トナー粒子に使用する樹脂は、一般にトナーを製造する場合に結着剤として用いられているものであればどのようなものであってもよく、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂、あるいは尿素樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、さらにはこれらの共重合体、ブロック重合体、グラフト重合体およびポリマーブレンド等を用いることができる。なお、上記樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂のような完全なポリマーの状態にあるものに限られず、熱硬化性樹脂におけるようなオリゴマーまたはプレポリマー、架橋剤等を含んだものを用いることも可能である。

【0016】また、この発明に係る静電潜像現像用トナーを高速システムに使用させる場合においては、トナーを転写紙等に短時間で定着させたり、定着ローラからの分離性を向上させる必要があるため、トナー粒子を構成する樹脂として、スチレン系モノマー、(メタ)アクリル系モノマー、(メタ)アクリレート系モノマーから合成されるホモポリマーあるいは共重合系ポリマー、またはポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。

【0017】そして、このような樹脂においては、その数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w が、 $1000 \leq M_n \leq 10000$ 、 $20 \leq M_w/M_n \leq 70$ であり、さらに数平均分子量 M_n については、 $2,000 \leq M_n \leq 7,000$ であるものを使用することが望ましい。

【0018】また、この静電潜像現像用トナーをオイルレス定着用トナーとして用いる場合には、トナー粒子を構成する樹脂にガラス転移点が55~80℃、軟化点が80~150℃、さらに5~20重量%のゲル化成分が含有されているものを用いることが望ましい。

【0019】さらに、この発明に係る静電潜像現像用トナーをフルカラー用の透光性カラートナーとして使用する場合には、トナー粒子を構成する樹脂にポリエステル樹脂を用いるようにすることが好ましい。

【0020】ここで、透光性カラートナーにおけるトナー粒子を構成するポリエステル樹脂としては、ガラス転移温度が55~70℃、軟化点が80~150℃で、その数平均分子量 M_n が2000~15000、分子量分布(M_w/M_n)が3以下の線状ポリエステルを用いることが望ましい。

【0021】また、上記の線状ポリエステル樹脂にジ

ソシアネートを反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステルも用いることができる。

【0022】ここで、この線状ウレタン変性ポリエステルとしては、ジカルボン酸とジオールからなり、数平均分子量 M_n が2000~15000、酸化が5以下で実質的に末端基が水酸基からなる線状ポリエステル樹脂1モルに対して、0.3~0.95モルのジソシアネートを反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂であって、この樹脂のガラス転移温度が40~80℃、酸化が5以下であるものを主成分とするものを用いるようにする。

【0023】さらに、上記の線状ポリエステルにスチレン系、アクリル系、アミノアクリル系モノマー等グラフト、ブロック重合等の方法によって変性し、上記線状ウレタン変性ポリエステルと同様のガラス転移温度、軟化点、分子量特性を有するものも好適に用いることができる。

【0024】なお、上記トナー粒子においては、前記のような樹脂の他に、着色剤、荷電制御剤、オフセット防止剤等を加えるようにしてもよい。

【0025】ここで、この発明に係る静電潜像現像用トナーにおいて使用する着色剤としては、従来よりトナーの製造に使用されている公知の有機もしくは無機の各種、各色の顔料や染料を用いることができ、これらの着色剤を単独で、あるいは複数の種類組合わせて用いるようにすることも可能である。

【0026】なお、これらの着色剤を静電潜像現像用トナーに含有させるにあたっては、着色剤の量が多くなりすぎると、トナーの定着性が低下する一方、着色剤の量が少なすぎると、所望の画像濃度が得られなくなるため、静電潜像現像用トナー中における前記のような樹脂100重量部に対して、着色剤が1~20重量部、好ましくは2~10重量部になるようにすることが好ましい。

【0027】また、この発明に係る静電潜像現像用トナーにおいて荷電制御剤を加えるにあたっては、正荷電制御剤として、例えば、アジン化合物ニグロシンベースE X、ポントロンN-01, 02, 04, 05, 07, 09, 10, 13 (オリエント化学工業社製)、オルブラック (中央合成化学社製)、第4級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダンチーフシユバルツBB (ソルベントブラック3:C. I. No. 26150)、フェトシュバルツHBN (C. I. No. 26150)、ブリリアントスピリッツシュバルツTN (ファルベツファブリケン・バイヤ社製)、さらにアルコキシ化アミン、アルケルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール化合物等を使用することができ、一方、負荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32, 33, 34, 35, 37, 38, 40, 44 (オリエント化学工業社製)、アイゼンズ

ロブラックTRH、BHH（保土ヶ谷化学社製）、カヤセツブラックT-22、004（日本化学工業社製）、銅フタロシアニン系染料S-39（オリエント化学工業社製）、クロム錯塩E-81、82（オリエント化学工業社製）、亜鉛錯塩E-84（オリエント化学工業社製）、アルミニウム錯塩E-86（オリエント化学工業社製）等を使用することができる。

【0028】なお、これらの荷電制御剤を静電潜像現像用トナーに加える場合、この荷電制御剤の添加量は、トナーの種類、トナーに添加する添加剤の種類、トナー粒子の製造に用いた前記樹脂の種類等により、またこの静電潜像現像用トナーを用いて現像を行う場合の現像方式（二成分方式或いは一成分方式）等に応じて適宜選択すべきものである。

【0029】ここで、静電潜像現像用トナーに加える荷電制御剤の量が多くなると、一般に得られた静電潜像現像用トナーの帯電性が不安定になると共に、この静電潜像現像用トナーの定着性が低下する一方、荷電制御剤の量が少なすぎると、所望の帯電量が得られなくなる。

【0030】このため、混練-粉砕法、懸濁法等によって製造されるトナー粒子の内部に上記のような荷電制御剤を含有させる場合には、上記トナー粒子に使用した樹脂100重量部に対して上記荷電制御剤を0.1〜20重量部、好ましくは、1〜10重量部加えるようにする。また、荷電制御剤をトナー粒子の表面に付着させて固定化させる場合、荷電制御剤の量が多いと、トナー粒子の表面への荷電制御剤の付着が不充分になり、この静電潜像現像用トナーを使用した際に、トナー粒子の表面から荷電制御剤が遊離するという問題が生じるため、トナー粒子100重量部に対して荷電制御剤を0.001〜10重量部、好ましくは、0.05〜2重量部、さらに好ましくは、0.1〜1重量部加えるようにする。

【0031】また、この発明に係る静電潜像現像用トナーにオフセット防止剤を加える場合には、このようなオフセット防止剤として、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスが好適に用いられる。

【0032】一方、上記トナー粒子と混合させてこのトナー粒子の表面に付着させる流動化剤としては、従来よりトナーに流動性を付与するために用いられている公知の材料を用いることができ、例えば、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウム、酸化ジルコニウム、フッ素系樹脂微粒子、アクリル系樹脂微粒子等を用いることができ、またこれらを単独で使用するほか、複数個組み合わせで用いることもできる。

【0033】そして、このような流動化剤を上記のトナー粒子と混合させて、トナー粒子の表面に流動化剤を付着させるにあたり、トナー粒子の表面に付着した流動化剤の個数平均粒径 D_n が、 $0.005\mu\text{m} \leq D_n \leq 0.5$

μm で、且つこの個数平均粒径 D_n の3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%になるようにしてこれらと混合させるにあたっては、その混合装置として、図1及び図2に示すような混合装置を好適に使用することができる。

【0034】ここで、図1に示す混合装置においては、トナー粒子と流動化剤とを混合させる処理室10の下部が半球状に形成される一方、その上部が円筒状に形成されている。

【0035】また、この処理室10内において流動化剤をトナー粒子と混合させるにあたっては、これらを混合・攪拌させる攪拌手段20として、回転軸21に複数の攪拌羽根22が設けられたものを用いるようにした。

【0036】ここで、この攪拌手段20においては、上記回転軸21を処理室10の半球状になった下部から所要角度傾斜させて処理室10内に延出させ、この回転軸21に設けられた上記攪拌羽根22が処理室10内において所要角度傾斜するようにした。

【0037】そして、この回転軸21をモータ23によりベルト24とプーリー25を介して回転させ、これにより上記攪拌羽根22を処理室10内において所要角度傾斜した状態で回転させ、このように回転する攪拌羽根22によって流動化剤をトナー粒子と処理室10内で混合させるようにした。

【0038】また、この混合装置においては、上記処理室10の内壁11に流動化剤やトナー粒子が付着するのを抑制する付着抑制手段30として、上記攪拌手段20の回転軸21を挿通させた円筒状の回転軸31aに、上記処理室10下部の内部形状に対応した円弧状になった第1の掻き落とし部材31を取り付け、この第1の掻き落とし部材31を処理室10下部の内壁11に密接させるようにすると共に、処理室10の上部より処理室10内に延出させた回転軸32aに、処理室10上部の内部形状に対応した溝形状になった第2の掻き落とし部材32を取り付け、この第2の掻き落とし部材32を処理室10上部の内壁11に密接させるようにした。

【0039】そして、上記第1の掻き落とし部材31が取り付けられた回転軸31aをモータ31bによりベルト31cとプーリー31dを介して回転させ、第1の掻き落とし部材31を処理室10下部の内壁11に密接させて回転させると共に、上記第2の掻き落とし部材32が取り付けられた回転軸32aをモータ32bによりベルト32cとプーリー32dを介して回転させ、第2の掻き落とし部材32を処理室10上部の内壁11に密接させて回転させるようにし、処理室10の下部及び上部の内壁11に付着する流動化剤やトナー粒子を、上記第1及び第2の各掻き落とし部材31、32によって処理室10の内壁11から掻き落とすようにした。

【0040】そして、この混合装置において、上記のように処理室10下部及び上部の内壁11に付着する流動

化剤やトナー粒子を第1及び第2の各種き落とし部材31, 32によって掻き落としながら、流動化剤をトナー粒子と上記攪拌手段20の攪拌羽根22によって混合させると、流動化剤が処理室10の内壁11に附着して固まるということがなく、流動化剤が一次粒子の状態に解砕されて十分に分散された状態でトナー粒子と混合されて、トナー粒子の表面に上記流動化剤が一次粒子の状態に均一に分散されて附着されるようになり、トナー粒子の表面に附着した流動化剤の個数平均粒径D₀が、 $0.05\mu\text{m} \leq D_0 \leq 0.5\mu\text{m}$ で、且つこの個数平均粒径D₀の3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%以下になった静電潜像現像用トナーが簡単に得られるようになる。

【0041】なお、この混合装置においては、上記のように攪拌羽根22を処理室10内において所要角度傾斜した状態で回転させるようにしているため、この攪拌羽根22によって流動化剤をトナー粒子と混合攪拌する際に、これらの粒子に加わるストレスも少なくなった。

【0042】また、図2に示す混合装置も、上記の図1に示す混合装置と略同様のものであるが、この混合装置においては、流動化剤をトナー粒子と混合させる処理室10を球状に形成し、この処理室10自体が自由に傾斜できるようにした。そして、この処理室10の内壁11に流動化剤やトナー粒子が附着するのを抑制する付着抑制手段30としては、攪拌手段20の回転軸21を挿通させた円筒状の回転軸33aに、上記処理室10の内部形状に対応したリング形状になった掻き落とし部材33を取り付け、この掻き落とし部材33を処理室10の内壁11に密接させるようにした。

【0043】そして、この混合装置においても、上記掻き落とし部材33が取り付けられた回転軸33aをモータ33bによりベルト33cとプーリー33dを介して回転させ、この掻き落とし部材31を処理室10の内壁11に密接した状態で回転させ、この処理室10の内壁11に附着する流動化剤やトナー粒子をこの掻き落とし部材33によって掻き落とすようにした。

【0044】また、上記図1及び図2に示す各混合装置を使用してトナー粒子と流動化剤とを混合させ、トナー粒子の表面に流動化剤を附着させるにあたっては、一般に上記処理室10の温度を5～60℃、混合時間を30秒～10分間、各攪拌羽根22の先端部の周速を10～80m/secの範囲になるようにすることが好ましい。

【0045】なお、図1及び図2に示す各混合装置においては、流動化剤やトナー粒子が処理室10の内壁11に附着するのを抑制する付着抑制手段30として、上記のような各種き落とし部材31, 32, 33を設けるようにしたが、この付着抑制手段30は、特に上記のようなものに限定されず、例えば、処理室10の内壁11を振動させて、流動化剤やトナー粒子が処理室10の内壁

11に附着するのを抑制する超音波振動機等を付着抑制手段30として用いるようにすることも可能である。また、上記の各種き落とし部材31, 32, 33の動作条件は、処理室10の内壁11に流動化剤やトナー粒子が附着しないように、流動化剤やトナー粒子の種類、量等によって適宜設定する必要がある。

【0046】また、この発明に係る静電潜像現像用トナーを二成分現像方式に使用するにあたっては、この静電潜像現像用トナーを磁性キャリアと混合させるようにする。ここで、この静電潜像現像用トナーと混合させる磁性キャリアとしては、従来より一般に使用されている公知の磁性キャリアを使用することができ、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等の金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ベリリウム、マンガ、セレン、タングステン、ジルコニウム、バナジウム、等の金属との合金或いは混合物、酸化物、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等、炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物及び強磁性フェライト、並びにこれらの混合物等の材料から構成される鉄、フェライトキャリア等を用いることができる。

【0047】また、上記の磁性キャリアとしては、鉄やフェライトキャリアを芯材とし、その表面を各種合成樹脂やセラミック層によりコートしたものをを用いることができる。ここで、芯材をコートする上記の合成樹脂としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリブチラル系樹脂、尿素樹脂、ウレタン/ウレタ系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、テフロン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂及びその混合物、並びにこれら樹脂の共重合体、ブロック重合体、グラフト重合体及びポリマーブレンド等を用いることができ、さらに、その帯電性を改良するため、各種極性基を有する樹脂を用いるようにしてもよい。一方、上記芯材の表面をセラミック層によってコートするにあたっては、熱溶射法、各種プラズマ法、ゾルゲル法等の方法により、各種セラミック材料を芯材の表面にコートさせるようにする。

【0048】さらに、上記の磁性キャリアとしては、コーティングに用いた上記の各種合成樹脂をバインダー樹脂として使用し、上記の各種磁性材料と、必要に応じて各種有機及び/又は無機材料を加え、これらを混合・混練・粉砕して、必要に応じた粒径に調整したバインダー型キャリアを用いるようにしてもよい。

【0049】なお、この発明において使用する上記のような磁性キャリアにおいては、その粒径が20μmより小さいと、一般に磁性キャリア自身が感光体に付着して現像されてしまう等の問題がある一方、その粒径が2

0.0 μm より大きいと、一般に形成される画像のキマが粗くなる等の問題があるため、通常は、その平均粒径が2.0～20.0 μm 、好ましくは3.0～10.0 μm のものを用いるようにし、現像方式等に応じて適当な粒径になった磁性キャリアを適宜選択して用いるようにする。

【0050】

【作用】この発明に係る静電潜像現像用トナーにおいては、少なくとも熱可塑性樹脂を主成分とするトナー粒子と流動化剤とを混合させて、流動化剤をトナー粒子の表面に付着させるにあたり、このトナー粒子の表面に付着された流動化剤の個数平均粒径 D_v が、 $0.005 \mu\text{m} \leq D_v \leq 0.5 \mu\text{m}$ で、且つこの個数平均粒径 D_v の3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%以下になるようにしたため、流動化剤の大部分が一次粒子の状態に溶解されてトナー粒子の表面に均一に分散した状態で付着され、流動性に優れると共に、帯電性等の特性にもばらつきの少ない静電潜像現像用トナーが得られるようになる。

【0051】また、このように静電潜像現像用トナーの流動性が向上すると共に、帯電性等の特性も安定するため、この静電潜像現像用トナーを用いて画像形成を行った場合に、高品位な画像が安定して得られるようになる。

【0052】

【実施例】以下、トナー粒子と流動化剤とを混合させて、トナー粒子の表面に流動化剤を付着させた静電潜像現像用トナーの具体的な製造例について説明すると共に、このようにして製造された静電潜像現像用トナーについて、この発明に規定する前記の条件を満たす静電潜像現像用トナーと、この発明に規定する前記の条件を満たさない静電潜像現像用トナーとを比較し、この発明に規定する前記の条件を満たす静電潜像現像用トナーが優れていることを明らかにする。

【0053】ここで、各静電潜像現像用トナーを製造するにあたっては、下記のようにして製造した4種類のトナー粒子a～dを用いるようにした。

【0054】(トナー粒子aの製造) トナー粒子aを製造するにあたっては、ステレン70重量部と、n-ブチルメタクリレート28重量部と、メタクリル酸2重量部と、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業社製、1級)0.5重量部と、カーボンブラック(三菱化成工業社製、MA#8)8重量部と、クロム錯塩(オリエント化学工業社製、E-81)3重量部とをサンドスターにより混合して重合組成物を調製した。

【0055】そして、この重合組成物を濃度3%のアピアゴム水溶液中で攪拌機(特殊機化工業社製、T.K.オートホモミキサー)を用いて回転数4000rpmで攪拌しながら60℃の温度で6時間重合反応させ、さらに温度を90℃に昇温させて重合反応させた。次い

で、この重合反応終了後に、この反応系を冷却して5回水洗した後、これを濾過し、乾燥させて球状粒子を得た。

【0056】そして、このようにして得られた球状粒子をさらに風力分級し、平均粒径が8 μm になった黒色のトナー粒子を製造した。

【0057】(トナー粒子bの製造) トナー粒子bを製造するにあたっては、上記トナー粒子aの製造において使用したクロム錯塩の代わりに、第4級アンモニウム塩(オリエント化学工業社製、P-51)を3重量部加えるようにし、それ以外については、上記トナー粒子aの場合と全く同様の方法によって、平均粒径が8 μm になった黒色のトナー粒子を得た。

【0058】(トナー粒子cの製造) トナー粒子cを製造するにあたっては、ポリエステル樹脂(花王社製、タフネNE-1110)1.00重量部と、カーボンブラック(三菱化成工業社製、MA#8)8重量部と、低分子量ポリプロピレン(三洋化成工業社製、ビスコール605P)3重量部と、クロム錯塩型アゾ染料(オリエント化学工業社製、S-34)3重量部とをボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロールで混練した。

【0059】次いで、このようにして得られた混練物を放置して冷却した後、フェザーミルを用いて粗粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕し、このようにに微粉砕したものを風力分級して、平均粒径が9 μm になった黒色のトナー粒子を得た。

【0060】(トナー粒子dの製造) トナー粒子dを製造するにあたっては、ステレン-メチルメタクリレート樹脂(軟化点; 138℃, ガラス転移点; 65℃)1.00重量部と、青色顔料(フタロシアニンブルー)5重量部と、第4級アンモニウム塩(オリエント化学工業社製、P-51)5重量部とを用いるようにし、それ以外については、上記トナー粒子cの場合と全く同様の方法によって、平均粒径が9 μm になった青色のトナー粒子を得た。

【0061】次に、トナー粒子として上記の4種類のトナー粒子a～dを用いる一方、流動化剤として平均粒径が0.02 μm のコロイダルシリカ(Wacker社製、HDK H-2000)を用い、以下の実験例1～8に示すようにして8種類の静電潜像現像用トナーを製造した。

【0062】(実験例1) この実験例においては、上記のトナー粒子a1.00重量部に対して、上記のコロイダルシリカを0.3重量部加え、これらを前記の図1に示す混合装置によって混合攪拌し、上記トナー粒子aの表面に流動化剤のコロイダルシリカを付着させて、静電潜像現像用トナーを製造するようにした。

【0063】ここで、図1に示す混合装置によってトナー粒子aとコロイダルシリカとを混合攪拌させるにあ

つては、前記攪拌羽根22の内、羽根の長さが一番長い攪拌羽根22の先端部の周速が60m/secになるようにして、前記回転軸21により各攪拌羽根22を回転させると共に、前記第1および第2の各掻き落とし部材31、32を上記攪拌羽根22の回転方向に対して正転、反転を10秒毎に行うようにして、これらの掻き落とし部材31、32をそれぞれ適当な回転数で回転させ、処理室20の内壁11にコロイダルシリカ等が付着して凝集するのを防止しながら、上記の各攪拌羽根22によりトナー粒子aとコロイダルシリカとを混合攪拌して、トナー粒子aの表面に流動化剤のコロイダルシリカを付着させるようにした。

【0064】ここで、このようにして製造した静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子aの表面に付着したコロイダルシリカの状態を調べると、図3の電子顕微鏡写真を示されるように、コロイダルシリカが細かな一次粒子の状態、トナー粒子aの表面に均一に分散されて付着していた。

【0065】(実験例2) この実験例においては、トナー粒子として上記のトナー粒子bを用いるようにし、それ以外については上記実験例3の場合と同様にして、静電潜像現像用トナーを製造した。

【0066】(実験例3) この実験例においては、トナー粒子として上記のトナー粒子cを用いるようにすると共に、このトナー粒子cと上記のコロイダルシリカとを混合攪拌するにあたり、前記の図2に示す混合装置を用いるようにした。

【0067】そして、この図2に示す混合装置において、上記トナー粒子cとコロイダルシリカとを上記実験例1の場合と同様の条件にして混合攪拌し、このトナー粒子cの表面に流動化剤のコロイダルシリカを付着させて、静電潜像現像用トナーを製造した。

【0068】(実験例4) この実験例においては、トナー粒子として上記のトナー粒子dを用いるようにし、それ以外については上記実験例3の場合と同様にして、静電潜像現像用トナーを製造した。

【0069】(実験例5) この実験例においては、トナー粒子として上記実験例1と同じトナー粒子aを用い、このトナー粒子a 100重量部に対して、上記のコロイダルシリカを0.2重量部加えるようにした。そして、このトナー粒子aとコロイダルシリカとを混合攪拌するにあたっては、ホモジナイザー(日本精機社製)を用い、その周速を50m/secにしてこれらを1分間混合攪拌し、トナー粒子aの表面に流動化剤のコロイダルシリカを付着させて、静電潜像現像用トナーを製造した。

【0070】このようにして製造した静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子aの表面に付着したコロイダルシリカの状態を調べると、図4の電子顕微鏡写真に示されるように、コロイダルシリカが凝集したる程度大

きな粒子の状態、トナー粒子aの表面に不均一に付着していた。

【0071】(実験例6) この実験例においては、トナー粒子として上記実験例2と同じトナー粒子bを用いるようにし、それ以外については上記実験例5の場合と同様にして、静電潜像現像用トナーを製造した。

【0072】(実験例7) この実験例においては、トナー粒子として上記実験例3と同じトナー粒子cを用い、このトナー粒子c 100重量部に対して、上記のコロイダルシリカを0.3重量部加えるようにした。そして、このトナー粒子cとコロイダルシリカとを混合攪拌するにあたっては、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)を用い、その周速を50m/secにしてこれらを1分間混合攪拌し、トナー粒子cの表面に流動化剤のコロイダルシリカを付着させて、静電潜像現像用トナーを製造した。

【0073】(実験例8) この実験例においては、トナー粒子として上記実験例4と同じトナー粒子dを用いるようにし、それ以外については上記実験例7の場合と同様にして、静電潜像現像用トナーを製造した。

【0074】なお、これらの実験例1~8において使用した各トナー粒子a~dの平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所社製、SALD-1100)を用いて測定し、また流動化剤として用いたコロイダルシリカの平均粒径は、流動式比表面積測定装置(島津製作所社製、フロンゾープ2300)を用いてその比表面積を測定し、この測定値を粒径に換算して求めた。

【0075】そして、上記のようにして製造した実験例1~8の各静電潜像現像用トナーについて、流動化剤のコロイダルシリカが各トナー粒子a~dの表面に付着した状態を調べ、各トナー粒子a~dの表面に付着したコロイダルシリカの個数平均粒径D_nと、この個数平均粒径D_nの3倍以上の粒径を有する流動化剤が付着している個数%とを求めると共に、実験例1~8の各静電潜像現像用トナーの流動性を調べるため、各静電潜像現像用トナーの嵩密度を測定し、これらの結果を下記の表1に示した。

【0076】なお、トナー粒子の表面に付着したコロイダルシリカの個数平均粒径D_nと、この個数平均粒径D_nの3倍以上の粒径を有する流動化剤が付着している個数%とを求めると共に、走査型電子顕微鏡を用いて実験例1~8の各静電潜像現像用トナーをそれぞれ写真撮影し、各トナー粒子の表面に付着したコロイダルシリカを無作為に100粒子選択して、各コロイダルシリカの粒径を測定し、この測定結果に基づいてコロイダルシリカの個数平均粒径D_nを求め、さらにこのようにして求めた個数平均粒径D_nの3倍以上の粒径を有するコロイダルシリカ粒子の個数%を求めた。また、実験例1~8の各静電潜像現像用トナーの嵩密度はタップデンサーKYT-2000(セイシン企業社製)を用いて測

定した。

【0077】

*【表1】

*

| 実験例 | 個数平均粒径D ₀ [μm] | 3D ₀ 以上の粒子数 [個数%] | 嵩密度 [g/c c] |
|-----|------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 1 | 0.025 | 0.8 | 0.35 |
| 2 | 0.028 | 1.0 | 0.36 |
| 3 | 0.026 | 2.1 | 0.39 |
| 4 | 0.025 | 1.8 | 0.39 |
| 5 | 0.058 | 5.2 | 0.28 |
| 6 | 0.055 | 8.1 | 0.27 |
| 7 | 0.060 | 6.5 | 0.31 |
| 8 | 0.066 | 7.8 | 0.31 |

【0078】この結果、前記図1及び図2の混合装置を用いてトナー粒子a～dとコロイダルシリカとを混合攪拌させた実験例1～4の各静電潜像現像用トナーは、流動化剤の個数平均粒径D₀が0.005μm≦D₀≦0.5μmで、且つこの個数平均粒径D₀の3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%以下という、この発明の条件を満たしていたが、ホモジナイザーやヘンシェルミキサーを用いてトナー粒子a～dとコロイダルシリカとを混合攪拌させた実験例5～8の各静電潜像現像用トナーは、この発明の前記のような条件を満たしていなかった。

【0079】そして、静電潜像現像用トナーの流動性を調べるために測定した嵩密度の点において、実験例1～4の各静電潜像現像用トナーと、実験例5～8の各静電潜像現像用トナーとを比較すると、この発明の条件を満たしている実験例1～4の各静電潜像現像用トナーの方が、この発明の条件を満たしていない実験例5～8の各静電潜像現像用トナーに比べて嵩密度が大きく、その流動性が優れていた。

【0080】次に、上記のようにして製造した実験例1～8の各静電潜像現像用トナーについてそれぞれその平均帯電量[μC/g]、不良帯電トナー量[重量%]、トナー飛散量を測定するようにした。

【0081】ここで、実験例1～8の各静電潜像現像用トナーについてこれらの測定を行うにあたっては、各静電潜像現像用トナーを、以下のようにして製造したバインダー型のキャリアと混合させて評価するようにした。

【0082】ここで、バインダー型のキャリアを製造す

るにあたっては、ポリエステル樹脂（花王社製、NE-1110）100重量部と、無機微粒子（戸田工業社製、EPT-1000）500重量部と、カーボンブラック（三菱化成社製、MA#8）2重量部とをヘンシェルミキサーにより充分に混合して粉砕した後、これらをシリンダ部180℃、シリンダヘッド部170℃に設定した押出し混練機を用いて溶融混練した。そして、この混練物を冷却し、フェザーミルで粗粉砕した後、ジェットミルで微粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級して、平均粒径が55μmになったバインダー型キャリアを得た。

【0083】なお、このバインダー型キャリアの平均粒径は、各トナー粒子a～dの平均粒径を求めた場合と同様に、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製、SALD-1100）を用いて測定した。

【0084】そして、上記のバインダー型キャリアを用いて上記実験例1～8の各静電潜像現像用トナーにおける平均帯電量および不良帯電トナー量を測定するにあたっては、各静電潜像現像用トナー2gに対してそれぞれ上記のキャリアを28g加え、これらをそれぞれ50ccのポリ瓶に入れ、回転架台において120rpmで3分間回転させたものと、10分間回転させたものを用意した。

【0085】次いで、このように回転させて調整した各静電潜像現像用トナーを含む現像剤をそれぞれ精密天秤で3g計量し、図5に示す装置を用いて各静電潜像現像用トナーの平均帯電量および不良帯電トナー量を測定するようにした。

【0086】ここで、図5に示す装置を用いて各トナーの平均帯電量及び不良帯電トナー量を測定するにあたっては、上記のように計量した各現像剤をそれぞれ導電性スリーブ1の表面全体に均一になるように載せると共に、この導電性スリーブ1内に設けられたマグネットロール2を100rpmで回転させるようにした。

【0087】そして、バイアス電源3よりバイアス電圧を0〜10KV逐次印加し、5秒間上記導電性スリーブ1を回転させ、この導電性スリーブ1を停止させた時点での円筒電極4における電位Vmを読み取ると共に、上記導電性スリーブ1からこの円筒電極4に付着したトナーの重量を精密天秤で計量して、各静電潜像現像用トナーの平均帯電量 $[\mu C/g]$ を求め、その結果を下記の表2に示した。

【0088】また、このように測定した結果を集計して、現像剤に含まれる各静電潜像現像用トナーの帯電量分布を求め、各静電潜像現像用トナーの平均帯電量 $[\mu C/g]$ に対して帯電量が1/5以下になったトナーの量を、この帯電量分布に基づいて求め、その値を不良帯電トナー量[重量%]として下記の表2に示した。*20

| | 平均帯電量 [$\mu C/g$] | | 不良帯電トナー量 [wt %] | | 飛散量 | |
|------|------------------------|-------|--------------------|-----|-----|-----|
| | 3分 | 10分 | 3分 | 10分 | 3分 | 10分 |
| 実験例1 | -26.1 | -26.4 | 0.7 | 0.3 | ○ | ○ |
| 実験例2 | +25.0 | +24.8 | 0.8 | 0.2 | ○ | ○ |
| 実験例3 | -24.1 | -24.5 | 0.5 | 0.4 | ○ | ○ |
| 実験例4 | +27.3 | +27.4 | 1.0 | 0.3 | ○ | ○ |
| 実験例5 | -22.9 | -27.1 | 4.5 | 3.1 | △ | △ |
| 実験例6 | +21.5 | +24.9 | 6.2 | 4.2 | △ | △ |
| 実験例7 | -20.3 | -24.6 | 7.8 | 5.0 | × | × |
| 実験例8 | +23.5 | +27.9 | 5.8 | 4.3 | × | △ |

【0093】この結果から明らかなように、この発明の条件を満たしている実験例1〜4の各静電潜像現像用トナーと、これらの静電潜像現像用トナーと同じトナー粒子を用い、この発明の条件を満たしていない実験例5〜8の各静電潜像現像用トナーとを比較した場合、この発明の条件を満たしている実験例1〜4の各静電潜像現像用トナーの方が、この発明の条件を満たしていない実験例5〜8の各静電潜像現像用トナーに比べて、トナーの

*【0089】また、実験例1〜8の各静電潜像現像用トナーにおける飛散量を調べるにあたっては、上記の平均帯電量 $[\mu C/g]$ を測定する場合と同様にして、実験例1〜8の各静電潜像現像用トナーを含む現像剤を調整した。

【0090】そして、各静電潜像現像用トナーにおける飛散量を調べるにあたっては、デジタル粉塵計P5H2型（柴田化学社製）を用い、この粉塵計をマグネットロールから10cm離れた位置にセットし、このマグネットロール上に上記のように調整した各トナーを含む現像剤をそれぞれ2gセットした後、このマグネットロールを2000rpmで回転させた時に発塵する各トナーの量を上記粉塵計によって読み取り、1分間のカウント数 $[cpm]$ を求めた。

【0091】そして、このようにして求めた1分間のカウント数が100cpm以下の場合を○で、300cpm以下の場合を△で、300cpmより多い場合を×で下記の表2に示した。

【0092】

【表2】

帯電量が所定の帯電量に素速く立ち上がると共に、不良帯電トナーの量も少なくなっており、さらに飛散するトナーの量も少なくなっている。

【0094】また、このようにこの発明の条件を満たしている実験例1〜4の各静電潜像現像用トナーにおいては、トナーの帯電量が所定の帯電量に素速く立ち上がり、不良帯電トナーの量も少なく、飛散するトナーの量も少ないため、この実験例1〜4の各静電潜像現像用ト

ナーを用いて画像形成を行った場合、かぶり等のない良好な画像が安定して得られた。

【0095】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明に係る静電潜像現像用トナーにおいては、少なくとも熱可塑性樹脂を主成分とするトナー粒子と流動化剤とを混合させて、流動化剤をトナー粒子の表面に付着させるにあたり、このトナー粒子の表面に付着された流動化剤の個数平均粒径 D 、が $0.005\mu\text{m} \leq D \leq 0.5\mu\text{m}$ で、且つこの個数平均粒径 D 、の3倍以上の粒径を有する流動化剤が5個数%以下になるようにしたため、従来の静電潜像現像用トナーのように流動化剤が凝集した状態でトナー粒子の表面に不均一に付着するということがなく、流動化剤の大部分が一次粒子に解砕された状態で、トナー粒子の表面に均一分散した状態で付着されており、流動性に優れると共に、帯電性等の特性についてもばらつきが少ない静電潜像現像用トナーが得られるようになった。

【0096】また、この発明に係る静電潜像現像用トナーを用いて画像形成を行った場合、この発明に係る静電*

* 潜像現像用トナーは、上記のように流動性に優れると共に、帯電性等の特性についてもばらつきが少なくなっているため、従来の静電潜像現像用トナーを用いて画像形成を行った場合に比べて、良好な画像が安定して得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子と流動化剤とを混合攪拌させて、トナー粒子の表面に流動化剤を付着させるのに使用する混合装置の一例を示した概略説明図である。

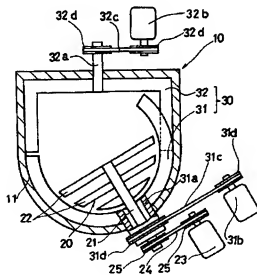
【図2】この発明に係る静電潜像現像用トナーにおいて、トナー粒子と流動化剤とを混合攪拌させて、トナー粒子の表面に流動化剤を付着させるのに使用する混合装置の他の例を示した概略説明図である。

【図3】実験例1における静電潜像現像用トナーの粒子構造を示した図面に代わる写真である。

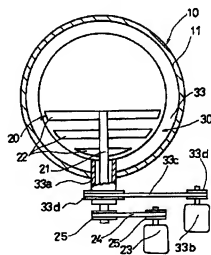
【図4】実験例5における静電潜像現像用トナーの粒子構造を示した図面に代わる写真である。

【図5】トナーの平均帯電量及び不良帯電トナー量を測定するのに使用した装置の概略図である。

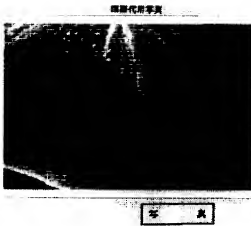
【図1】



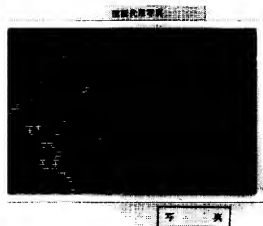
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

